

PRIMER COMPOSITION

Patent Number: JP2000144048
Publication date: 2000-05-26
Inventor(s): MURAI YUKIO
Applicant(s):: ITO KOGAKU KOGYO KK
Requested Patent: ☐ JP2000144048 (JP00144048)
Application Number: JP19980324006 19981113
Priority Number(s):
IPC Classification: C09D167/02 ; B05D1/18 ; B05D7/02 ; C09D5/00 ; G02B1/04 ; G02B1/10
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To impart the same properties as the properties possessed by a primer composition constituting a film-forming polymer of a urethane thermoplastic elastomer and prevent the deterioration of heat resistance of a base material by constituting a film-forming polymer which forms a primer layer between an organic glass and a silicone cured film wholly or mainly of an ester thermoplastic elastomer.

SOLUTION: The primer composition is a composition for forming a primer layer having a thickness of 0.1-10 μm between an organic glass and a silicone cured film (a hard coat film). The primer composition constitutes a film-forming polymer wholly or mainly of an ester thermoplastic elastomer and preferably includes fine metal oxide particles as a component for controlling a refractive index. The polyester thermoplastic elastomer has preferably a molar ratio of hard segments to soft segments of 30/70-90/10 and preferably exhibits the properties of a surface hardness (a shore D hardness) of 35-70 and a flexural modulus of 40-800 MPa.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-144048

(P2000-144048A)

(43)公開日 平成12年 5月26日 (2000. 5. 26)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 9 D 167/02		C 0 9 D 167/02	2 K 0 0 9
B 0 5 D 1/18		B 0 5 D 1/18	4 D 0 7 5
	7/02		4 J 0 3 8
C 0 9 D 5/00		C 0 9 D 5/00	D
G 0 2 B 1/04		G 0 2 B 1/04	

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-324006

(22)出願日 平成10年11月13日 (1998. 11. 13)

(71)出願人 391007507

伊藤光学工業株式会社

愛知県蒲郡市宮成町 3 番19号

(72)発明者 村井 幸雄

愛知県蒲郡市宮成町 3 番19号 伊藤光学工業株式会社内

(74)代理人 100076473

弁理士 飯田 昭夫 (外 1 名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 プライマー組成物

(57)【要約】

【課題】 ウレタン系熱可塑性エラストマーを塗膜形成ポリマーとするプライマー組成物と同等の諸特性を付与できるとともに、基材の耐熱性を低下させることとなりプライマー組成物を提供すること

【解決手段】 有機ガラスとシリコン系硬化塗膜との間にプライマー層を形成するためのプライマー組成物。塗膜形成ポリマーの全部又は主体がエステル系熱可塑性エラストマーである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機ガラスとシリコン系硬化塗膜との間にプライマー層を形成するためのプライマー組成物において、

塗膜形成ポリマーの全部又は主体がエステル系熱可塑性エラストマー（以下「エステル系TPE」という。）であることを特徴とするプライマー組成物。

【請求項2】 有機ガラスとシリコン系硬化塗膜との間にプライマー層を形成するためのプライマー組成物において、

塗膜形成ポリマーの全部又は主体がエステル系TPEであり、

金属酸化物微粒子を屈折率調整剤として含有することを特徴とするプライマー組成物。

【請求項3】 前記ポリエステル系TPEのハードセグメントとソフトセグメントとのモル比率が、前者／後者＝30／70～90／10であることを特徴とする請求項1又は2記載のプライマー組成物。

【請求項4】 前記ポリエステル系TPEが、表面硬度（ショアD）：35～75、曲げ弾性率：40～800MPaを示すものであることを特徴とする請求項3記載のプライマー組成物。

【請求項5】 前記有機ガラスが、ポリチオエボキシであることを特徴とする請求項1記載の光学要素。

【請求項6】 有機ガラスの表面に、シリコン系硬化塗膜及び無機反射防止膜が積層されてなる光学要素において、前記有機ガラスとシリコン系硬化塗膜との間に、

塗膜形成ポリマーの全部又は主体がエステル系TPEである塗料で形成されてなるプライマー層が介在されていることを特徴とする光学要素。

【請求項7】 有機ガラスの表面に、シリコン系硬化塗膜及び無機反射防止膜が積層されてなる光学要素において、前記有機ガラスとシリコン系硬化塗膜との間に、

塗膜形成ポリマーの全部又は主体がエステル系TPEであり、金属酸化物微粒子を屈折率調整剤として含有する塗料で形成されてなるプライマー層が介在されていることを特徴とする光学要素。

【請求項8】 前記ポリエステル系TPEのハードセグメントとソフトセグメントとのモル比率が、前者／後者＝30／70～90／10であることを特徴とする請求項6又は7記載の光学要素。

【請求項9】 前記エステル系TPEが、表面硬度（ショアD）：35～75、曲げ弾性率：40～800MPaを示すものであることを特徴とする請求項8記載のプライマー組成物。

【請求項10】 前記有機ガラスが、ポリチオエボキシであることを特徴とする請求項6記載の光学要素。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機ガラスとシリコン系硬化塗膜との間にプライマー層を形成するためのプライマー組成物及び該プライマー層を有する光学要素に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、眼鏡用レンズの材料としては、無機ガラスに比して、軽くかつ割れにくい有機ガラスが普及してきている。しかし、一般的に有機ガラスは、無機ガラスに比して耐擦傷性が格段に低い。そこで、通常、レンズの表面に、シリコン系硬化塗膜が形成されている。更に眼鏡レンズの場合、美観上等の理由から、シリコン系硬化塗膜上に、無機物質の蒸着等の乾式メッキによる無機反射防止膜が形成されていることが多い。

【0003】しかし、上記のように有機ガラス基材上に、ハードコートと無機反射防止膜の双方を設けたレンズは、耐衝撃性に劣るという不具合があった。そこで、ハードコートの耐衝撃性を向上させるために、基材とハードコートの間にポリウレタン系塗料（主としてウレタン系熱可塑性エラストマー（以下「TPU」という）を塗膜形成ポリマーとする。）からなるプライマー層を介在させる技術的思想が種々提案されている（特開昭63-87223、63-141001号、特開平3-109502号等）。

【0004】他方、近年有機ガラス基材の材料が、脂肪族ポリアリルカーボネート系（CR-39、屈折率1.50）に代わって、より高屈折率の、芳香族ポリアリルカーボネート系（屈折率1.57）、ポリチオウレタン系（屈折率1.60～1.70）等に代わりつつある。

【0005】この場合、プライマー層及びハードコートの屈折率も光による干渉を防ぐため、基材と同等の屈折率を有するものとする必要がある。

【0006】そこで、本発明者らは、TPU、無機微粒子及びオルガノアルコキシシランの加水分解物よりなり、基材が高屈折率であっても、光干渉を発生させないプライマー組成物を提案した（特開平6-82694号）。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし、当該プライマー層を有する光学要素は、基材の耐熱性を低下させること、即ち、プライマー層を有しない光学要素に比して、耐熱性に劣るということが分かった。

【0008】本発明は、上記にかんがみて、TPUを塗膜形成ポリマーとするプライマー組成物と同等の諸特性を付与できるとともに、基材の耐熱性を低下させることのないプライマー組成物を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明のプライマー組成物は、上記課題を下記構成により解決するものである。

【0010】有機ガラスとシリコン系硬化塗膜との間

にプライマー層を形成するためのプライマー組成物において、塗膜形成ポリマーの全部又は主体がエステル系TPEであることを特徴とする。

【0011】上記プライマー組成物は、金属酸化物微粒子を屈折率調整剤として含有することが望ましい。

【0012】また、エステル系TPEとして、ハードセグメントとソフトセグメントとのモル比率が、前者/後者=30/70~90/10であるものを使用することが望ましい。

【0013】さらに、該エステル系TPEは、塗膜硬度(ショアD):35~75、曲げ弾性率:40~800MPaの特性を示すものであることが望ましい。

【0014】また、有機ガラスは、ポリチオエポキシ(チオエポキシ樹脂)であることが望ましい。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明の各構成について詳細に説明する。以下の説明で配合比・単位は特に断らない限り、重量比・単位である。

【0016】A. 本発明のプライマー組成物は、有機ガラスとシリコン系硬化塗膜との間にプライマー層を形成するためのものであることを前提的要件とする。

【0017】(1) 上記有機ガラスとしては、屈折率1.40~1.75のものなら特に限定されず、ポリメチルメタクリレート、脂肪族ポリアリルカーボネート、芳香族ポリアリルカーボネート、ポリスルホン、ポリチオウレタン(チオウレタン樹脂)、ポリチオエポキシ(チオエポキシ樹脂)等を挙げることができる。これらの内で、高屈折率のものが得易い芳香族アリルポリカーボネート、ポリスルホン、ポリチオウレタン、ポリチオエポキシが望ましい。

【0018】(2) 上記シリコン系硬化塗膜(ハードコート膜)は、シリコン系のものならば特に限定されない。

【0019】例えば、オルガノアルコキシシランの加水分解物に、触媒、金属酸化物微粒子(複合微粒子を含む)を加え、希釈溶剤にて塗布可能な粘度になるように調節する。さらに、このハードコート液には、適宜界面活性剤、紫外線吸収剤等の添加も可能である。

【0020】①上記オルガノアルコキシシランとしては、下記一般式で示されるものが使用可能である。

【0021】 $R^1, R^2, Si(OR^3)_4, \dots$

(但し、 R^1 は炭素数1~6のアルキル基、ビニル基、エポキシ基、メタクリルオキシ基、フェニル基であり、 R^2 は炭素数1~3のアルキル基、アルキレン基、シクロアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基、 R^3 は炭素数1~4のアルキル基、アルキレン基、シクロアルキル基、アルコキシアルキル基、アリールアルキル基である。また、 $a=0$ または1、 $b=0$ 、1または2である)。

【0022】具体的には、テトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、トリメチルクロシラン、グリシドキシメチルトリメトキシシラン、α-グリシドキシエチルトリメトキシシラン、β-グリシドキシエチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン等を挙げることかできる。これらは、単独使用の他に、2種以上を併用することも可能である。

【0023】②上記触媒としては、トリメリット酸、無水トリメリット酸、イタコン酸、ピロメリット酸、無水ピロメリット酸等の有機カルボン酸、メチルイミダゾール、ジシアンジアミド等の窒素含有有機化合物、チタンアルコキシド、ジルコアルコキシド等の金属アルコキシド、アセチルアセトンアルミニウム、アセチルアセトン鉄等の金属錯体、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム等のアルカリ金属有機カルボン酸塩を使用できる。

【0024】③金属酸化物微粒子としては、平均粒径が5~50nmのコロイダルシリカ、コロイダルチタニア、コロイダルジルコニア、コロイダル酸化セリウム(IV)、コロイダル酸化タンタル(V)、コロイダル酸化スズ(IV)、コロイダル酸化アンチモン(III)、コロイダルアルミナ、コロイダル酸化鉄(III)等を使用でき、これらは、単一使用の他に、2種以上を併用、または複合微粒子として使用することも可能である。

【0025】④希釈溶剤としては、アルコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類及びセロソルブ類等の極性溶剤を好適に使用できる。

【0026】⑤コーティング方法としては、ディッピング法、スピンコート法等の公知の方法から選ばれる。硬化条件は、80~130℃×1~4hとする。

【0027】(3) 上記シリコン系硬化塗膜の上には、通常、反射防止膜を形成する。該反射防止膜の形成は、通常、金属、金属酸化物、金属フッ化物等の無機微粒子を、真空蒸着、スパッタリング、イオンブレーティング等の乾式メッキ法により行う。

【0028】反射防止膜を形成する無機物としては、シリカ、チタニア(IV)、酸化タンタル(V)、酸化アンチモン(III)、ジルコニア、アルミナ等の金属酸化物や、フッ化マグネシウム等の金属フッ化物を好適に使用できる。

【0029】B. 本発明のプライマー組成物は、塗膜形成ポリマーの全部又は主体がエステル系TPE(以下「TPEE」という)であり、必要により、金属酸化物微粒子を屈折率調整剤として含有することを特徴とするものである。

【0030】(1) TPEEとしては、ポリエステル・ポリエーテル型及びポリエステル・ポリエステル型の双方を使用可能である。

【0031】上記TPEEは、ハードセグメントにポリエステル、ソフトセグメントにポリエーテルまたはポリエステルを使用したマルチブロック共重合体である。

【0032】そして、当該TPEEのハードセグメントとソフトセグメントとの重量比率は、前者/後者=30/70~90/10、望ましくは40/60~80/20とする。ハードセグメントの割合が30%未満では硬さ、モジュラス、機械的強度及び耐熱性が低下し、90%を越えるとゴム弾性及び低温特性が低下する。

【0033】そして、エステル系TPEEが、表面硬度(ショアD):35~75、曲げ弾性率:40~800MPaを示すものであることが望ましい。

【0034】以下に、TPEEのハードセグメント構成成分とソフトソフトセグメント構成成分の具体例を挙げる。

【0035】①ハードセグメント構成成分としてのポリエステル:基本的には、ジカルボン酸類と低分子グリコールよりなる。

【0036】ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、デカメチレンジカルボン酸、オクタデカンジカルボン酸等の炭素数4~20の直鎖飽和脂肪族ジカルボン酸、 ϵ -オキシカブロン酸等の脂肪族オキソカルボン酸(下記一般式参照)、ダイマー酸(二重結合を有する脂肪族モノカルボン酸を二量重合させた二塩基酸)等、及びこれらのエステル形成性誘導体が挙げられる。これらの中でもテレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸が使用に際して望ましい。

【0037】一般式 $R^1CO(CH_2)_nCOOH$ (注) R^1 :アルキル基またはH、 n :0~19。

【0038】低分子グリコールとしては、エチレングリコール、トリメチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族グリコール、1,6-シクロヘキサンジメタノール等の脂肪族グリコール等、及びこれらのエステル形成性誘導体が挙げられる。これらの中でもエチレングリコール、1,4-ブタンジオールが使用に際して望ましい。

【0039】②ソフトセグメント構成成分としてのポリエステル

ジカルボン酸類と長鎖グリコールよりなり、ジカルボン酸類としては、前記のものが挙げられる。

【0040】長鎖グリコールとしては、ポリ(1,2-ブタジエングリコール)、ポリ(1,4-ブタジエングリコール)及びその水素添加物等が挙げられる。

【0041】また、 ϵ -カプロラクトン(C6)、エナントラクトン(C7)及びカプロリロラクトン(C8)もポリエステル成分として有用である。

【0042】これらの中で ϵ -カプロラクトンが使用に

際して望ましい。

【0043】③ソフトセグメント構成成分としてのポリエーテル

ポリ(エチレンオキシド)グリコール、ポリ(1,2-プロピレンオキシド)グリコール、ポリ(1,3-プロピレンオキシド)グリコール、ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール等のポリ(アルキレンオキシド)グリコール類が挙げられ、これらの中でポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールが使用に際して望ましい。

【0044】上記TPEEは、慣用の方法で製造が可能である。具体的には、ジカルボン酸の低級アルキルエステルを脂肪族長鎖グリコール及び過剰の低分子グリコールをテトラブチルチタネート等の触媒の存在下で150~200℃の温度で加熱し、エステル交換反応を行い、まず低重合体を形成し、さらにこの低重合体を高真空下、220~280℃で加熱攪拌し、重縮合を行いTPEEとする。前記低重合体は、ジカルボン酸と長鎖グリコール及び低分子グリコールとの直接エステル化反応によっても得ることができる。

【0045】上記において、TPEEを塗膜形成ポリマーの全部とせず主体とする場合に組み合わせ可能なポリマーとしては、TPEEと混和可能なポリマーならく限定されず、通常のエステル系樹脂(PBT、PET等)、アミド系樹脂、さらには、アミド系TPE等任意であり、通常、ポリマー全体に占める割合は、50%未満、望ましくは30%未満とする。

【0046】このようなTPEEは、溶液タイプの形態で添加してもよいが、加工性及び環境保護の観点より水性エマルジョンの形態で添加することが望ましい。

【0047】この水性エマルジョン化は慣用の方法により行うことができるが、具体的には、ポリマーを界面活性剤(外部乳化剤)の存在下、高い機械的剪断をかけて強制的に乳化させる強制乳化法が望ましい。

【0048】通常使用される界面活性剤としては、①アニオン系界面活性剤:ラウリルベンゼンスルホン酸Na等のアルキルベンゼンスルホン酸ソーダ類、ナトリウムジオクチルスルホサクシネート、②カチオン系界面活性剤:第4級アンモニウム塩、③ノニオン系界面活性剤:ポリエチレングリコール、長鎖アルコールのエチレンオキサイド付加物、アルキルフェノールのエチレンオキサイド付加物等が挙げられる。これらの中でラウリルベンゼンスルホン酸Naが使用に際して望ましい。

【0049】また、ポリマーにイオン性の親水基を導入し、乳化剤の助力なしに水中に分散安定させる自己乳化法で行う又は併用してもよい。

【0050】該プライマー組成物(塗料)は、屈折率の調整や強度の向上等を目的として金属酸化物微粒子(複合微粒子を含む。)を含有させることが望ましい。

【0051】この金属酸化物微粒子は、前述のハードコートに使用したものを使用でき、取扱性、見地から金属

酸化物微粒子(コロイド粒子)のコロイド溶液(ゾル)の形態で添加することが望ましい。このコロイド溶液は、適宜、その分散媒を後述のプライマーに使用する極性溶剤の置換して使用することが望ましい。

【0052】例えば、平均粒径が1~100 μ m、望ましくは5~50 μ mのコロイダルシリカ、コロイダルチタニア、コロイダルジルコニア、コロイダル酸化セリウム(IV)、コロイダル酸化タンタル(V)、コロイダル酸化スズ(IV)、コロイダル酸化アンチモン(III)、コロイダルアルミナ、コロイダル酸化鉄(III)等を使用でき、これらは、単一使用の他に、2種以上を併用、または複合微粒子として使用することも可能である。

【0053】このとき、金属酸化物微粒子の配合比率(重量)は、金属酸化物微粒子/TPEE=1/99~80/20、望ましくは2/98~70/30、より望ましくは4/96~60/40とする。金属微粒子が1%未満では屈折率調整作用を奏し難く、80%を超えると耐衝撃性に劣り、また、光の散乱により曇りが目立つようになる。

【0054】(e)そしてこれらの各成分からなる本発明のプライマー組成物は、通常、前記ハードコート用塗料に使用したのと同様の極性溶剤、即ち、アルコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類及びセロソルブ類(エチレングリコールのモノアルキルエーテル)等の1種または2種以上を併用して希釈して使用する。

【0055】また、本発明のプライマー組成物は、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系及びフェノール系等の紫外線吸収剤の配合や、塗膜の平滑性を向上させるためにシリコン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤等を含むレベリング剤、その他改質剤の配合も可能である。

【0056】塗布(コーティング)方法としては、ディッピング法、スピンコート法等の公知の方法から選ばれる。プライマー層の硬化は、予備硬化と本硬化とからなる。予備硬化の条件は、室温~150℃×3分~2h、望ましくは80~110℃×5分~1hとする。本硬化はシリコン系ハードコートと同時に進行するため、条件は前述のハードコートの硬化条件(80~130℃×1~4h)となる。高温長時間にて予備硬化を進めすぎると、上層のシリコン系ハードコート膜との密着性が低下し、また、予備硬化が不十分なときは、塗膜の白化を招くおそれがある。

【0057】このプライマー層の膜厚は、0.01~10 μ m、望ましくは0.1~10 μ mとする。0.01 μ m未満であると耐衝撃性の効果が望めず、10 μ mを超えると面精度に問題を生じ易い。

【0058】その他の改質剤として、ポリビニルブチラールが、耐衝撃性を低下させることなく膜厚を向上させる増粘剤として使用できる。添加量としては0~5%(固形分換算)で、5%を超えると面精度に問題が生じ

たり、プライマー膜の耐水性が低下する。

【0059】メラミン樹脂等の熱硬化性樹脂を、塗膜硬度を調節するのに使用できる。添加量としては、0~20%(固形分換算)で、20%を超えると耐衝撃性に支障をきたす。

【0060】

【実施例】以下、本発明の効果を確認するために、比較例とともに行った実施例について説明する。

【0061】A、プライマー塗料の調製

なお、プライマー塗料に使用した各薬剤及びその代表的物性は、下記の通りである。

【0062】水性エマルジョンTPEE…「ベスレジンA-160P」(高松油脂株式会社、水分散エマルジョン、固形分濃度27%)、粘度(25℃):0.05Pa·s(50cPs)、塗膜表面硬度:40(ショアーD)、タイプ:ポリエステル・ポリエーテル型

水性エマルジョンポリウレタン…「スーパーフレックス150」(第一工業製薬製、固形分濃度30%、無黄変型、エステル・エーテル系)

酸化チタン系複合微粒子(a)…「オプトレイク1120Z(S-7,G)」触媒化成株式会社製商品名:ZrO₂/TiO₂=0.02、SiO₂/TiO₂=0.22、粒径:10 μ m、固形分濃度:30%、分散溶媒:メチルアルコール、表面改質剤:γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン。

【0063】酸化チタン系複合微粒子(b)…「オプトレイク1130F-2(A-8)」

触媒化成株式会社製商品名:Fe₂O₃/TiO₂=0.02、SiO₂/TiO₂=0.11、粒径:10 μ m、固形分濃度:30%、分散溶媒:メチルアルコール、表面改質剤:テトラメトキシシラン。

【0064】<実施例1>市販のTPEE「ベスレジンA-160P」(高松油脂株式会社製、水分散エマルジョン、固形分濃度:27%)100部に、コロイダルシリカ(触媒化成工業株式会社製、固形分濃度:20%)105部、希釈溶剤としてメチルアルコール350部、レベリング剤としてシリコン系界面活性剤(日本ユニカー製「SILWET L-77」)1部を混合し、均一な状態になるまで攪拌し、これをプライマー塗料とした。

【0065】<実施例2>コロイダルシリカ105部を酸化チタン系複合微粒子(触媒化成工業株式会社製 オプトレイク1120Z(S-7,G)、ZrO₂/TiO₂=0.02、SiO₂/TiO₂=0.22、粒径:10 μ m、固形分濃度:20%、分散溶媒:メチルアルコール、表面処理:γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン)57部に、希釈溶剤であるメチルアルコールを640部に変更する以外は実施例1と同様に行った。

【0066】<実施例3>酸化チタン系複合微粒子を交

更する以外は実施例2と同様にして行った。酸化チタン系複合微粒子は「オプトレイク1130F-2(A-8)」(触媒化成工業株式会社製、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2=0.02$ 、 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2=0.11$ 、粒径: $10\text{m}\mu$ 、固形分濃度: 30%、分散溶媒: メチルアルコール、表面处理: テトラエトキシシラン) 84部に変更した。

【0067】<実施例4>酸化チタン系複合微粒子を203部に、希釈溶剤であるメチルアルコールを350部に変更する以外は実施例3と同様にして行った。

【0068】<比較例1>市販の水性エマルジョンポリウレタン「スーパーフレックス150」(第一工業製菓製、固形分濃度: 30%、無黄変型、エステル・エーテル系) 100部に、前述のコロイダルシリカ105部、希釈溶剤としてメチルアルコール350部、レベリング剤として前述のシリコーン系界面活性剤1部を混合し、均一な状態になるまで攪拌し、プライマー塗料とした。

【0069】<比較例2>コロイダルシリカ105部を酸化チタン系複合微粒子「オプトレイク1120Z(S-7, G)」82.5部に、希釈溶剤であるメチルアルコールを640部に変更する以外は比較例1と同様にして行った。

【0070】<比較例3>酸化チタン系複合微粒子を「オプトレイク1130F-2(A-8)」122部に変更する以外は比較例2と同様にして行った。

【0071】<比較例4>酸化チタン系複合微粒子を158部に、希釈溶剤であるメチルアルコールを350部に変更する以外は実施例3と同様にして行った。

【0072】B. ハードコート液の調製

ハードコート液の調製

<ハードコート液①>γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン109部、テトラエトキシシラン40部、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン27部に、メチルアルコール97部を加え、攪拌しながら0.01Nの塩酸38部を滴下し、更に一昼夜の攪拌を行い加水分解物を調製した。

【0073】該加水分解物に、コロイダルシリカ(日産化学工業社製、製品名「メタノールシリカゾル」メタノール分散シリカゾル、不揮発分: 30%) 390部、純水290部、触媒としてアセチルアセトン鉄1.5部、及びレベリング剤「SILWET L-77」3.0部を加え、一昼夜攪拌し、ハードコーティング組成物を調製した。

【0074】<ハードコート液②>γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン180部、テトラエトキシシラン55部、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン10部に、メチルアルコール90部を加え、攪拌しながら0.01Nの塩酸52部を滴下して一昼夜加水分解を行った。

【0075】該加水分解物に、前述の酸化チタン系複合

微粒子「オプトレイク1120Z(S-7, G)」310部、純水70部、触媒としてアセチルアセトン鉄1.5部、及びレベリング剤3.0部を加え、一昼夜攪拌し、ハードコーティング組成物を調製した。

【0076】<ハードコート液③>γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン114部、テトラエトキシシラン42部、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン31部に、メチルアルコール40部を加え、攪拌しながら0.01Nの塩酸40部を滴下して一昼夜加水分解を行った。

【0077】該加水分解物に、前述の酸化チタン系複合微粒子「オプトレイク1120Z(S-7, G)」546部、純水70部、触媒としてアセチルアセトン鉄1.5部、及びレベリング剤3.0部を加え、一昼夜攪拌し、ハードコーティング組成物を調製した。

【0078】<ハードコート液④>γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン104部、テトラエトキシシラン42部、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン31部に、メチルアルコール40部を加え、攪拌しながら0.01Nの塩酸40部を滴下して一昼夜加水分解を行った。

【0079】該加水分解物に、前述の酸化チタン系複合微粒子「オプトレイク1120Z(S-7, G)」670部、純水70部、触媒としてアセチルアセトン鉄1.5部、及びレベリング剤3.0部を加え、一昼夜攪拌し、ハードコーティング組成物を調製した。

【0080】C. 試験片の作成

(1) プライマー層の形成

表1に示す各屈折率の基材(プラスチックレンズ)を、40℃のNaOH水溶液(10wt%)に2分間浸漬してエッチング処理を行った。該エッチング処理後、水洗、乾燥させた各レンズ基材を、各実施例及び比較例のプライマー組成物をディッピング法(引き上げ速度160mm/min)により塗布し、110℃×20分の条件で硬化させた。

【0081】また、プライマー層を形成しない試験片No. 9~12は、上記NaOHエッチング処理を行った後、更にプラズマ処理を行った。処理条件としては、O₂ガス使用、流量40cc/min、100w×40sec(ヤマト科学株式会社製プラズマリアクターPR501A)にて行った。

【0082】なお、各屈折率の基材(プラスチックレンズ)は、下記のものを使用した。

【0083】

屈折率1.50: 「CR-39」(PPGCo製)

屈折率1.60: 「MR-90」(三井化学株式会社製)

屈折率1.67: 「MR-7」(三井化学株式会社製)

屈折率1.70: ポリチオエボキシレンズ(下記)

<ポリチオエボキシレンズの調製> 1, 2-ビス(β-

10

20

30

40

50

エビチオプロビルチオ)エタン100重量部に、硬化触媒としてトリブチルアミン1.0重量部を、液温15℃、窒素ガス雰囲気中で1時間攪拌後、真空ポンプを用いて液温15℃、 1.33×10^{-1} Paで攪拌しながら1時間脱気して、1 μ mフィルターでろ過し、ポリチオエポキシを調製した。該ポリチオエポキシ(原料液)をガラス製モールド(曲率半径150mm、間隔1.2mm)に注入し、40℃×4時間→40℃から80℃まで2時間かけて昇温→80℃×5時間→80℃から40℃まで2時間かけて冷却、の条件で硬化させた後、離型して屈折率1.70のポリチオエポキシレンズを調製した。なお、レンズ厚みは後収縮で約1.1mmとなった。

【0084】(2) ハードコートの形成

上記プライマー層を形成した基材の上に、表1に示す組み合わせにてハードコート液①～④をディッピング法(引き上げ速度:105mm/min)で塗布し、100℃×2hの条件で硬化させて、ハードコート層を形成した。

【0085】(3) 反射防止膜の形成

上記ハードコートを形成した基材の上に、無機物質を以下に示す構成で真空蒸着法によって蒸着膜を形成した。

【0086】 $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$:1/4 λ 、 ZrO_2 :1/4 λ 、 SiO_2 :1/4 λ

D. 物性試験及び評価

<試験項目>前記のごとく調製した各試験片について、以下各項目の試験を行った。

【0087】(1) 外観

背景を黒くした中に蛍光灯「商品名:メロウ5N」(東芝ライテック株式会社製、三波長型昼白色蛍光灯)を置き、蛍光灯の光を試験片の反射防止膜表面で反射させ、対象物表面にできる光干渉色(虹模様)の有無により判定した。また、試験片を蛍光灯下にかざし、曇りの判定を行った。

【0088】(2) 耐熱性試験

「パーフェクトオープン」(タバイエスペック株式会社*

*製商品名)を用いて各試験片を5分間の加熱し、直後のクラックの有無にて判定をした。試験温度は、60℃より開始し、10℃毎で昇温させ、クラックの発生しない最高温度を耐熱温度とした。

【0089】(3) 耐擦傷性試験

スチールウール(#0000)に600gの荷重を加え、各試験片の反射防止膜の表面を30回/15sにて擦り、傷の入り具合にて判定した。

【0090】

○:傷の入った面積が10%以内

△:傷の入った面積が10%を越えて30%以内

X:傷の入った面積が30%を越える

(4) 密着性試験

試験片に1cm四方に1mm間隔で100個のマスを形成し、セロハン製粘着テープを強く押しつけた後、90°方向に急激に剥がし、剥離しないマス目の数を数えた。

【0091】(5) 耐温水性試験

80℃の湯中に試験片を10分間浸漬させ、外観(クラックの有無)と密着性試験(前述)を行った。

【0092】(6) 耐衝撃性試験

鋼球(50g)を127cmの高さから試験片の中心部に落下させ、割れるか否かで判定をした。

【0093】<試験結果の評価>試験結果を示す表1・2から、本発明の実施例1～4のTPPE系プライマーを用いた試験片No.1～4は、それに対応する比較例1～4のTPU系プライマーを用いた試験片No.5～8と同様に、外観が良好で、耐擦傷性、密着性及び耐衝撃性に優れているとともに、プライマー無塗布の試験No.9～12と同等の耐熱性を有することが分かる。即ち、比較例1～4のTPU系プライマーを用いた試験片No.5～8に比して耐熱性が優れていることが分かる。

【0094】

【表1】

試験片No.	1	2	3	4	5	6
基材(屈折率)	1.50	1.60	1.67	1.70	1.50	1.60
プライマー層	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
ハードコート層	①	②	③	④	①	②
外観 干渉縞	目立たない	目立たない	目立たない	目立たない	目立たない	目立たない
耐熱性	70℃	70℃	80℃	80℃	60℃	60℃
耐擦傷性	○	○	○	○	○	○
密着性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
耐温水性	外観	良好	良好	良好	良好	良好
	密着性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
耐衝撃性	割れず	割れず	割れず	割れず	割れず	割れず

13

14

試験片No.	7	8	9	10	11	12
基材（屈折率）	1.57	1.70	1.50	1.60	1.67	1.70
プライマー層	比較例3	比較例4	なし	なし	なし	なし
ハードコート層	③	④	①	②	③	④
外観 干渉縞	目立たない	目立たない	目立たない	目立たない	目立たない	目立たない
耐熱性	70℃	70℃	70℃	70℃	80℃	80℃
耐擦傷性	○	○	○	○	○	○
密着性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
耐温水性	外観	良好	良好	良好	良好	良好
	密着性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
耐衝撃性	割れず	割れず	割れた	割れた	割れた	割れた

【0096】

【発明の作用・効果】本発明のプライマー組成物は、前述の実施例で支持される如く、従来のTPU系プライマーと同等の諸特性（外観、耐擦傷性、密着性、及び、耐*

*衝撃性等）を光学要素に付与できるとともに、基材の耐熱性を低下させることがない。

【0097】さらに金属酸化物微粒子を併用すれば、より高屈折率の基材に対する対応が可能となる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
G 0 2 B 1/10

識別記号

F I
G 0 2 B 1/10

テーマコード（参考）

Z

Fターム（参考） 2K009 AA02 AA15 BB14 BB23 BB24
BB25 CC03 CC06 CC42 DD02
DD03 EE04
4D075 CA18 DB31 DB47 DC24 EA41
EB35 EB56 EC02
4J038 CQ001 DD001 DF001 HA216
KA20 PA07 PB08 PC08